

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年12月16日 (16.12.2004)

PCT

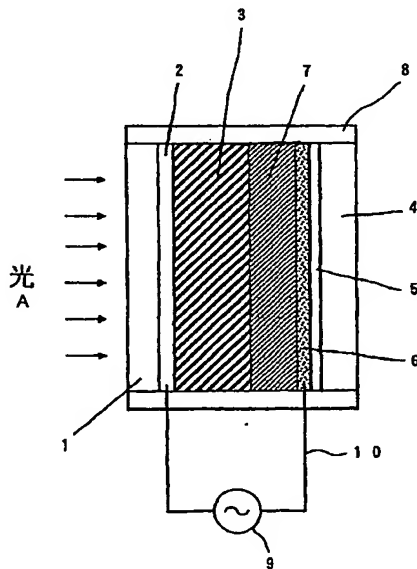
(10) 国際公開番号  
WO 2004/109840 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 14/00, H01L 31/04  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007559  
(22) 国際出願日: 2004年5月26日 (26.05.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2003-161767 2003年6月6日 (06.06.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 祐輔 (SUZUKI, Yusuke) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 諸岡 正浩 (MOROOKA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 野田 和宏 (NODA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 森 幸一, 外 (MORI, Koh-ichi et al.); 〒1710022 東京都豊島区南池袋2丁目49番7号 池袋パークビル7階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE, METHOD OF FORMING THE SAME, PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, ELECTRONIC APPARATUS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 電極およびその形成方法ならびに光電変換素子およびその製造方法ならびに電子装置およびその製造方法



(57) Abstract: An electrode comprising a metal-bearing carbon and a binder polymer, which electrode is used as a counter electrode in a dye sensitized solar cell. The metal borne on carbon is at least one metal selected from the group consisting of Pt, Ru, Co, Ti, Ni, Al and Au. The carbon is, for example, needle-shaped carbon, fullerene, carbon nanotube, conductive carbon black or the like, and the specific surface area thereof is 100 m<sup>2</sup>/g or greater.

(57) 要約: 金属を担持したカーボンとバインダーポリマーとにより電極を形成し、これを色素増感型太陽電池の対極に用いる。カーボンに担持させる金属としては、Pt, Ru, Co, Ti, Ni, Al および Au からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属を用いる。カーボンは針状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、導電性カーボンブラック等であり、その比表面積は100 m<sup>2</sup>/g 以上とする。

B  
符号の説明

A...LIGHT  
B...EXPLANATIONS OF LETTERS OR NUMERALS  
1...TRANSPARENT SUBSTRATE  
2...TRANSPARENT ELECTRODE  
3...METAL OXIDE SEMICONDUCTOR LAYER  
4...SUBSTRATE  
5...ELECTRODE  
6...COUNTER ELECTRODE  
7...ELECTROLYTE LAYER

- 1 透明基板  
2 透明電極  
3 金属酸化物半導体層  
4 基板  
5 電極  
6 対極  
7 電解質層



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

電極およびその形成方法ならびに光電変換素子およびその製造方法  
ならびに電子装置およびその製造方法

5

## 技術分野

この発明は、電極およびその形成方法ならびに光電変換素子および  
その製造方法ならびに電子装置およびその製造方法に関し、例えば、  
半導体微粒子からなる半導体電極を用いた太陽電池に適用して好適な  
ものである。

10

## 背景技術

従来、太陽電池としては様々な材質のものが検討されているが、シ  
リコンを用いたものが多数市販されており、これらは大別して、単結  
晶シリコンまたは多結晶シリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池と  
非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池とに分けられる。

15

しかし、結晶シリコン系太陽電池では、光（太陽）エネルギーを電  
気エネルギーに変換する性能を表す光電変換効率が、アモルファスシ  
リコン系太陽電池に比べて高いものの、結晶の成長に多くのエネルギ  
ーと時間とを要するため生産性が低く、コスト面で不利であった。

20

また、アモルファスシリコン系太陽電池は、結晶シリコン系太陽電  
池と比べて光吸収性が高く、基板の選択範囲が広い、大面積化が容易  
である等の特徴があるが、光電変換効率が結晶シリコン系太陽電池よ  
り低い。さらに、アモルファスシリコン系太陽電池は、生産性は結晶  
シリコン系太陽電池に比べて高いが、結晶シリコン系太陽電池と同様  
に、製造に真空プロセスが必要であり、設備面での負担は未だに大き

25

い。

一方、上記のような課題を解決する方法として、有機材料を用いた太陽電池も長く検討されてきたが、多くは、光電変換効率が1%程度と低く、実用化には至らなかった。

5       その中で、Nature 353, 737, (1991) で発表された色素増感型太陽電池は、現在までに10%という高い光電変換効率を実現可能であることが示されており、かつ、安価に製造することができると考えられることから注目されている。色素増感型太陽電池の一般的構造は、例えば特開平1-220380号公報に記載されている。

10       この色素増感型太陽電池の対極としては、従来より、レドックス対の酸化還元過電圧が小さい白金(Pt)が主に用いられているが、カーボン単体を用いる方法(2002年電気化学会春季大会予稿集、井元等、3119)、導電性高分子を用いる方法(2002年電気化学会秋季大会予稿集、柳田等、2E30)も報告されている。

15       なお、ヨウ素は白金(Pt)に特異的に吸着し、迅速な電荷移動を実現しうることが知られている(Mol. Cryst. Liq. Cryst. (1985) 121, 285)。

20       また、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)微粒子が分散されたTiO<sub>2</sub>ペーストの作製方法が知られている(荒川裕則「色素増感太陽電池の最新技術」(シーエムシー) p. 45-47(2001))。

      また、Pt担持カーボンの作製方法が知られている(特開平5-174838号公報)。

25       上述のように、色素増感型太陽電池の対極としては従来よりPtが主に用いられているが、Pt電極上での電荷移動速度は必ずしも十分ではない。また、上記の文献ではカーボン単体または導電性高分子を対極に用いることが報告されているが、これらも電荷移動速度はまだ

不十分である。

従って、この発明が解決しようとする課題は、Pt、カーボン単体、導電性高分子等に比べて電荷移動速度が大きい電極およびその形成方法ならびにこの電極を用いた光電変換素子およびその製造方法ならびにこの電極を用いた電子装置およびその製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者は、従来技術が有する上記の課題を解決すべく種々実験および検討を行った結果、色素増感型太陽電池の対極上での迅速な電荷移動を実現するためには、カーボン単体ではなく、金属を担持したカーボンを用いた電極を対極とすることが有効であることを見出し、この発明を案出するに至ったものである。

一般に、迅速な電荷移動を実現する方法として、高い比表面積を有する電極を用いる方法が知られている。この発明による電極において用いる金属担持カーボンは、カーボンを用いることによる高比表面積と、微粒子として担持した金属の触媒効果とにより、高速電荷移動を実現可能である。また、上記の文献に述べられているように、ヨウ素はPtに特異的に吸着し、迅速な電荷移動を実現しうることが知られていることから、特に、高比表面積のカーボンとPtとを併せ持つ電極においては、高速電荷移動の実現が期待される。

この発明は、以上の検討に基づいて案出されたものである。

すなわち、上記課題を解決するために、この発明の第1の発明は、金属を担持したカーボンとバインダーとからなることを特徴とする電極である。

この発明の第2の発明は、

金属を担持したカーボンとバインダーとの混合物を導電性基板上に形成するようにした

ことを特徴とする電極の形成方法である。

この発明の第 3 の発明は、

- 5 金属を担持したカーボンとバインダーとからなる電極を用いたことを特徴とする光電変換素子である。

この発明の第 4 の発明は、

金属を担持したカーボンとバインダーとの混合物を導電性基板上に形成して電極を形成する工程を有する

- 10 ことを特徴とする光電変換素子の製造方法である。

第 3 および第 4 の発明において、光電変換素子は、典型的には、透明導電性基板と上記の電極からなる対極とが互いに対向して設けられ、それらの間に半導体層と電解質層とが設けられる。この光電変換素子は、典型的には、色素増感型太陽電池として構成される。ただし、光  
15 電変換素子は、色素増感型太陽電池以外の太陽電池や、太陽電池以外の光電変換素子であってもよい。

- 金属を担持させるカーボンの形態は、種々のものであってよく、具体的には、針状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ（カーボンナノホーンを含む）、導電性カーボンブラック（ケッチェンブラック  
20 （登録商標）やアセチレンブラック）等である。これらの各種の形態のカーボンは、ポリマー化あるいは官能基の導入により、さらに良好な効果を発現する可能性がある。このカーボンの比表面積は、電極上での電荷移動速度を向上させるために大きいことが望ましく、一般的には少なくとも  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、好適には  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上に  
25 選ばれる。このカーボンを用いて作製される電極の表面積は、投影面積の  $100$  倍以上であることが知られている。このカーボンの粒径は

一般に 100 nm 以下であるが、電極の成形性向上を目的として、粒径がより大きいカーボンを混合することも可能である。この粒径がより大きいカーボンの粒径に特に制限はないが、例えば、電極の厚さが最大で 20 ~ 30  $\mu$ m である場合を考えると、最大で 1 ~ 数  $\mu$ m 程度である。

カーボンに担持させる金属は、例えば、白金 (Pt), ルテニウム (Ru), コバルト (Co), チタン (Ti), ニッケル (Ni), アルミニウム (Al) および金 (Au) からなる群より選ばれた少なくとも一種類の金属であり、これらの混合物あるいは化合物も含まれる。カーボンに金属を担持させることによってカーボン単体の場合よりも良好な電極特性を得ることができ、金属の担持量を増加させることによってより電極特性が向上するが、カーボン単体に比べて特性の改善効果を明確に得るためには、カーボンへの金属の担持量はこのカーボンに対して少なくとも 5 重量% (wt%) 以上とすることが望ましい。一方、担持させる金属として貴金属の Pt を用いる場合、低コスト化を重視する観点からは、その使用量をできるだけ抑えることが望ましいため、例えば 15 wt% 以下とすることが望ましい。

上記の電極においては、対極としてより良好な特性を得る方法として、金属に加えて導電性高分子を併用する方法が考えられる。この導電性高分子の形成方法としては、例えば、溶液の導電性高分子モノマーをカーボン上にキャストし、熱重合させる方法や、ポリマー溶液を直接キャストする方法、あるいはモノマー溶液中で電解重合によって形成する方法等が考えられるが、これらに限られるものではない。

第 1 ~ 第 4 の発明において、金属を担持したカーボンとバインダーとからなる電極は、典型的には、導電性基板上に形成される。この導電性基板は、一般的にはガラス、ポリマーフィルム、金属等からなる

- が、より一般的には次のとおりである。この導電性基板は、全体が導電性の単体基板であっても、導電性または非導電性の支持基板上に導電膜を形成したものであってもよい。この導電性基板は典型的には透明であり、この場合には、全体が導電性の透明基板であるか、導電性
- 5 または非導電性の透明支持基板上に透明導電膜を形成したものである。この導電性基板の材質は特に制限されず、種々の基材を用いることができる。特に光電変換素子においては、この導電性基板は、光電変換素子外部から侵入する水分やガスの遮断性、耐溶剤性、耐候性等に優れているものが好ましく、具体的には、石英、ガラス等の透明無機基板、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフッ化ビニリデン、テトラアセチルセルロース、ブロム化フェノキシ、アラミド類、ポリイミド類、ポリスチレン類、ポリアリレート類、ポリスルホン類、ポリオレフィン類
- 10 等の透明プラスチック基板が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この導電性基板としては、加工性、軽量性等を考慮すると、透明プラスチック基板を用いるのが好ましい。この導電性基板の厚さは特に制限されず、光の透過率、光電変換素子内部と外部との遮断性等によって自由に選択することができる。
- 15 導電性基板の表面抵抗は低いほど好ましい。具体的には、導電性基板の表面抵抗は  $500\ \Omega/\square$  以下が好ましく、 $100\ \Omega/\square$  以下がさらに好ましい。導電性基板が支持基板上に導電膜を形成したものである場合、例えば透明支持基板上に透明導電膜を形成したものである場合、その材料としては公知のものを使用可能であり、具体的には、インジウムスズ複合酸化物（ITO）、フッ素ドープ  $\text{SnO}_2$ （FTO）、 $\text{SnO}_2$  等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、
- 20
- 25



これらを2種類以上組み合わせて用いることができる。また、導電性基板の表面抵抗を低減し、集電効率を向上させる目的で、導電性基板上に導電性の高い金属の配線をパターンニングすることも可能である。

5 半導体層を形成する基板としても、上記と同様な材料および構造のものを用いることができる。

金属を担持したカーボンと複合化するバインダーとしては、公知の材料、例えば各種のピッチ、ラバー、合成樹脂等を用いることができる。このバインダーは電解液に不溶であることが好ましい。このバインダーは、具体的には、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、  
10 ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレン-クロロトリフル  
15 オルエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-HFP-TEFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオ  
20 ライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFP-TEFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFMVE-TEFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-クロロトリフル  
25 オルエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)、等

のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレンー  
プロピレン系フッ素ゴム（TFE-P系フッ素ゴム）、テトラフルオ  
ロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル系フッ素ゴム、熱  
可塑性フッ素ゴム（例えば、ダイキン工業製ダイエルサーモプラスチ  
5 ック）、ポリエチレングリコール（PEG）、エチレンプロピレンジ  
エンモノマー（EPDM）、カルボキシメチルセルロース（CMC）  
等のセルロース等を使用することができる。これらのうち、ポリフッ  
化ビニリデン（PVDF）は、特に溶剤によって溶解することができ、  
スラリーとの混合が容易である、また、光熱等に対する安定性に優れ  
10 ている点で好ましい。バインダーとしては上記のものを2種類以上混  
合して用いてもよい。

上記バインダーは通常、粉末状のバインダー材料を溶媒を用いて、  
溶解あるいは分散した状態で使用されるが、溶媒を用いずに粉末のま  
ま使用される場合もある。使用する溶媒は特に限定されず、水、メチ  
15 ルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、N-メチルピロリ  
ドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミ  
ド、トルエン等の各種溶剤を目的に応じて選択すればよい。

バインダーの添加量は、その後の製造プロセスや使用時に必要とさ  
れる基材に対する必要な付着性が得られる限り特に制限はないが、一  
20 般的には、カーボンに対して5wt%以上、特に好ましくは15wt  
%以上である。バインダーが少なすぎると基材に対する接着性が不十  
分となり、バインダーが多すぎると電極の特性が不十分となる。

金属を担持したカーボンとバインダーとの混合物を導電性基板上に  
形成する方法には特に制限はなく、メタルマスク印刷法、静電塗装法、  
25 ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブ  
レード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等の公知の方法を用

いればよい。その後、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行ってもよい。

光電変換素子において、透明導電性基板と上記の電極からなる対極との間に設けられる半導体層は典型的には半導体微粒子からなる。この半導体微粒子の材料としては、シリコンに代表される元素半導体のほかに、各種の化合物半導体、酸化物半導体等を使用することができる。これらの半導体は、光励起下で伝導帯電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。これらの半導体は、具体的に例示すると、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiSrO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の金属酸化物であり、これらのうち $\text{TiO}_2$ （特にアナターゼ型構造のもの）が特に好ましい。ただし、半導体の種類はこれらに限定されるものではなく、これらを2種類以上混合あるいは複合化して用いることもできる。

半導体微粒子の粒径に特に制限はないが、一次粒子の平均粒径で1～200nmが好ましく、特に好ましくは5～100nmである。また、この平均粒径の半導体微粒子にこの平均粒径より大きい平均粒径の半導体微粒子を混合し、平均粒径の大きい半導体微粒子により入射光を散乱させ、量子収率を向上させることも可能である。この場合、別途混合する半導体微粒子の平均粒径は20～500nmであることが好ましい。

半導体微粒子に担持させる増感色素としては、増感作用をもたらすものであればいかなるものを使用することもできるが、具体的には、例えば、ビピリジン、フェナントリン誘導体、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシン等のキサンテン系色素、キノシアニン、クリプトシアニン等のシアニン系色素、フェノサフラニン、カプリブルー、チオシン、メチレンブルー等の塩基性染料、クロロフィ

ル、亜鉛ポルフィリン、マグネシウムポルフィリン等のポルフィリン系化合物、アゾ染料、フタロシアニン化合物、クマリン系化合物、アントラキノン系色素、多環キノン系色素等が挙げられる。増感色素としては、ルテニウム（Ru）、亜鉛（Zn）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）といった金属と錯体を形成したものをを用いてもよい。これらの中でも、Ruビピリジン錯化合物は量子収率が高く特に好ましい。増感色素としては、これらのものを2種類以上同時に混合して用いることもできる。

上記増感色素の半導体微粒子層への担持方法に特に制限はないが、例えば上記増感色素をアルコール類、ニトリル類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ジメチルスルホキシド、アミド類、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類、炭酸エステル類、ケトン類、炭化水素、水等の溶媒に溶解させ、これに半導体微粒子層を浸漬し、もしくは色素溶液を半導体微粒子層に塗布する方法が一般的である。また、上記増感色素を半導体微粒子の分散されたペーストへ溶解させ、予め増感色素が担持された状態の半導体微粒子を塗布、プレス成型する方法を用いることもできる。この場合、1半導体微粒子に対する増感色素分子の吸着量は1～10000分子であり、1～3000分子がさらに好ましい。色素分子は単分子でもよく、会合状態を形成していてもよい。会合状態をコントロールするため、担持させる温度や圧力を変化させてもよい。増感色素同士の会合を低減する目的でデオキシコール酸等のカルボン酸類を添加してもよい。また、紫外線吸収剤を併用することもできる。

25 電解質層は、電解質中に、少なくとも1種類の可逆的に酸化／還元の状態変化を起こす物質系（酸化還元系）が溶解されたものである。

酸化還元系の例としては、例えば、 $I^-/I_2$ 、 $Br^-/Br_2$  といったハロゲン類、キノン/ヒドロキノン、 $SCN^-/(SCN)_2$  といった擬ハロゲン類、鉄(II)イオン/鉄(III)イオン、銅(I)イオン/銅(II)イオン等が挙げられるが、これらに限られるものではない。

電解質は、液体電解質であってもよいし、これを高分子物質中に含有させたゲル状電解質、高分子固体電解質、無機の固体電解質等であってもよい。電解質としては、具体的には、ヨウ素( $I_2$ )と金属ヨウ化物もしくは有機ヨウ化物との組み合わせ、臭素( $Br_2$ )と金属臭化物あるいは有機臭化物との組み合わせのほか、フェロシアン酸塩/フェリシアン酸塩やフェロセン/フェリシニウムイオン等の金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール/アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン/キノン等を用いることができる。上記金属化合物のカチオンとしては、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Cs$ 等、上記有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類等の4級アンモニウム化合物が好適であるが、これらに限定されるものではなく、これらを2種類以上混合して用いてもよい。この中でも、 $I_2$ と $LiI$ 、 $NaI$ やイミダゾリウムヨーダイドや4級アンモニウムヨーダイド等のイオン性液体を組み合わせた電解質が好適である。電解質塩の濃度は、溶媒に対して0.05M~5Mが好ましく、さらに好ましくは0.2M~1Mである。 $I_2$ や $Br_2$ の濃度は0.0005M~1Mが好ましく、さらに好ましくは0.001~0.1Mである。また、開放電圧を向上させる目的で4-tert-ブチルピリジンやカルボン酸等の各種添加剤を加えることもできる。

電解質層の溶媒としては、例えば、アセトニトリル等のニトリル系、

プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等のカーボネート系、  
ガンマブチロラクトン、ピリジン、ジメチルアセトアミド、その他の  
極性溶媒、メチルプロピルイミダゾリウムーヨウ素といった常温溶融  
塩あるいはそれらの混合物を使用することができる。より一般的には、  
5 電解質層の溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、エステル  
類、炭酸エステル類、ラクトン類、カルボン酸エステル類、リン酸ト  
リエステル類、複素環化合物類、ニトリル類、ケトン類、アミド類、  
ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、ジメチルスルホキシド、スルフ  
ォラン、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、  
10 3-メチルオキサゾリジノン、炭化水素等を用いることができ、これ  
らを2種類以上混合して用いることもできる。また、溶媒としてテト  
ラアルキル系、ピリジニウム系、イミダゾリウム系4級アンモニウム  
塩のイオン性液体を用いることも可能である。

また、電解質中には必要に応じて支持電解質を加えてもよい。支持  
15 電解質としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウムといった無機塩  
や、イミダゾリウム、4級アンモニウムといった溶融塩が挙げられる。

光電変換素子の製造方法は特に限定されないが、例えば電解質組成  
物が液状、もしくは光電変換素子内部でゲル化させることが可能であ  
り、導入前は液状の電解質組成物の場合、半導体電極と対極とを向か  
20 い合わせ、2つの電極が接しないように半導体電極が形成されていな  
い基板部分を封止する。このとき、半導体電極と対極との隙間の大き  
さに特に制限はないが、通常1～100  $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは  
1～50  $\mu\text{m}$ である。この電極間の距離が長すぎると、導電率の低下  
から光電流が減少してしまう。封止方法は特に制限されないが、対光  
25 性、絶縁性、防湿性を備えた材料が好ましく、種々の溶接法、エポキ  
シ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル系接着剤、EVA（エチレンビニ

ルアセテート)、アイオノマー樹脂、セラミック、熱融着フィルム等を用いることができる。また、電解質組成物の溶液を注液する注入口が必要である。この注入口の場所は特に限定されないが、対極上でないことが望ましい。注液方法に特に制限はないが、予め封止され、溶液の注入口を開けられた上記セルの内部に注液を行う方法が好ましい。

5 この場合、注入口に溶液を数滴垂らし、毛細管現象により注液する方法が簡便である。また、必要に応じて減圧もしくは加熱下で注液の操作を行うこともできる。完全に溶液が注入された後、注入口に残った溶液を除去し、注入口を封止する。この封止方法にも特に制限はない

10 が、必要であればガラス板やプラスチック基板を封止剤で貼り付けて封止することもできる。また、ポリマーなどを用いたゲル状電解質、全固体型の電解質の場合、色素を担持した半導体電極上で電解質組成物と可塑剤を含むポリマー溶液をキャスト法により揮発除去させる。可塑剤を完全に除去した後、上記方法と同様に封止を行う。この封止

15 は真空シーラーなどを用いて、不活性ガス雰囲気下、もしくは減圧中で行うことが好ましい。封止を行った後、電解質を半導体微粒子層へ十分に含浸させるため、必要に応じて加熱、加圧の操作を行うことも可能である。

光電変換素子はその用途に応じて様々な形状で作製することが可能

20 であり、その形状は特に限定されない。

金属を担持したカーボンとバインダーとからなる上記の電極、あるいは、金属を担持したカーボンとバインダーとの混合物を導電性基板上に形成して電極を形成する上記の方法は、光電変換素子のみならず、およそ電極を用いる電子装置全般に適用することができるものである。

25 そこで、この発明の第5の発明は、

金属を担持したカーボンとバインダーとからなる電極を用いた

ことを特徴とする電子装置である。

この発明の第 6 の発明は、

金属を担持したカーボンとバインダーとの混合物を導電性基板上に形成して電極を形成する工程を有することを特徴とする電子装置の製造方法である。

5

第 1 ～第 4 の発明に関連して述べた上記のことは、その性質に反しない限り、第 5 および第 6 の発明にも同様に成立する。

上述のように構成されたこの発明によれば、カーボンに金属が担持されていることにより、カーボンの高比表面積と担持された金属の触媒作用とにより、電極上の電荷移動速度の大幅な向上を図ることができる。

10

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明の一実施形態による色素増感型太陽電池の要部の断面図である。

15

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。

第 1 図はこの発明の一実施形態による色素増感型太陽電池を示す。

20

第 1 図に示すように、この色素増感型太陽電池においては、透明基板 1 上に透明電極 2 および金属酸化物半導体層 3（半導体電極）が順次形成されたものと、基板 4 上に電極 5 および対極 6 が順次形成されたものとが、それらの金属酸化物半導体層 3 および対極 6 が所定の間隔をもって互いに対向するように配置されており、それらの間の空間に電解質層 7 が設けられている。そして、これらの全体がケース 8 内に収納され、封止されている。ただし、ケース 8 内に収納する代わり

25



に、これら全体を樹脂封止してもよい。透明電極 2 と対極 6 とは導線で互いに接続されており、アンメータ 9 付きの電流回路 10 が形成されている。この場合、透明基板 1 側から金属酸化物半導体層 3 に光が当たる構造となっている。

- 5 電極 5 は、必要に応じて省略してもよい。また、対極 6 と電極 5 との密着性、あるいは電極 5 を省略する場合には対極 6 と基板 4 との密着性を向上させるために、例えば Cr 等からなる層をそれらの間に介在させるようにしてもよい。さらに、電極 5 および対極 6 は一体に形成してもよい。電極 5 の材料としては、例えば、ガラス、透明導電性
- 10 ガラス、金属、ポリマーフィルム等が用いられるが、これらに限られない。ただし、電極 5 の材料は、対極 6 にピンホールが存在した場合等に電解質層 7 と触れても反応しないものであることが望ましい。

- 透明基板 1 および基板 4 は、例えば、すでに挙げたものの中から必要に応じて選ぶことができ、具体的には例えばガラス基板、透明プラスチック基板等からなる。
- 15

- 透明電極 2 は透明導電性物質からなる。この透明電極 2 は、具体的には、例えば、最も広く知られている透明導電性物質である ITO の単独膜であっても、これに Zr, Hf, Te, F 等の元素をドー普したものであっても、他の透明導電性物質の膜と積層構造を形成したものであったりしてもよい。この積層構造としては、例えば ITO 膜間に Au, Ag, Cu といった金属の膜を積層させたもの等を用いることができるが、これに限られるものではない。
- 20

- 金属酸化物半導体層 3 は、例えば、金属酸化物半導体微粒子が透明電極 2 上に焼結されてなる。金属酸化物半導体層 3 の材料としては、
- 25 例えば、すでに挙げたものの中から必要に応じて選ぶことができる。

また、金属酸化物半導体層 3 上には増感色素（図示せず）が担持さ

れており、この増感色素によって増感されている。この増感色素としては、例えば、すでに挙げたものの中から必要に応じて選ぶことができる。

5 電解質層 7 の電解質、酸化還元系、溶媒等としては、例えば、すでに挙げたものの中から必要に応じて選ぶことができる。また、電解質 7 中には、必要に応じて支持電解質を加えてもよい。この支持電解質も、例えば、すでに挙げたものの中から必要に応じて選ぶことができる。

10 この場合、対極 6 は、金属を担持したカーボンとバインダーポリマーとからなる。金属を担持したカーボンの形態は、基本的にはいかなる形態であってもよいが、好適には、比表面積が大きいカーボンナノチューブ（カーボンナノホーンを含む）、針状炭素、ケッチェンブラック（登録商標）、アセチレンブラック等である。カーボンに担持させる金属としては、Pt, Ru, Co, Ti, Ni, Al および Au  
15 からなる群より選ばれた少なくとも一種類の金属を使用することができ、その担持量はカーボンに対して例えば 5 wt % 以上である。バインダーポリマーとしては、例えば、すでに挙げたものの中から必要に応じて選ぶことができる。

20 金属を担持したカーボンとバインダーポリマーとからなる対極 6 は、例えば次のようにして形成することができる。ここでは、金属が Pt である場合について説明する。

まず、Pt を担持したカーボンを、例えば特許文献 2 に記載されている方法により作製する。すなわち、塩化白金酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )  
1 g を 250 cc の蒸留水に溶解させ、これに 30 wt % の過酸化水  
25 素を攪拌しながら 10.6 cc 加えた後、チオ硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  水溶液 60 g / l, 106 cc を攪拌しながら加えることに

よりコロイド状のPtを作製する。このコロイド状Ptをあらかじめ担持させたいカーボンを蒸留水100に対し1の重量割合となるよう超音波攪拌機を用いて十分に分散させたカーボン分散溶液を作製し、この分散溶液を60℃に加温しながら滴下させ、カーボンにPt触媒を担持させる。これを吸引ろ過し、十分洗浄を行うことにより、Pt担持カーボンを得る。

次に、こうして得られるPt担持カーボンに、バインダーポリマー（例えば、N-メチルピロリドン（NMP）およびPVDF）を加え、均一になるまで混合する。この混合物を、スクリーン印刷法、ブレードコーティング法等によって電極5上に塗布し、これを加熱、減圧、あるいはその両方を用いて乾燥させ、プレスする。こうして、Pt担持カーボンとバインダーポリマーとからなる対極6が得られる。ここで、プレスする際に加熱を併用しても構わない。この時の温度は、用いたバインダーポリマー、例えばPVDFのガラス転移点以上であることが望ましい。

また、バインダーとしてセルロース、PTFE等の水溶性ポリマーを用いる場合は、水とイソプロパノールとを徐々に加えながら、カーボンに対して例えば50wt%のバインダーポリマーを均一になるまで混合し、この混合物をスクリーン印刷法、ブレードコーティング法等によって電極5上に塗布し、これを加熱、減圧、あるいはその両方を用いて乾燥させ、プレスする。こうして、金属を担持したカーボンとバインダーポリマーとからなる対極6が得られる。この場合も、プレスする際に加熱を併用する際の温度は、用いたバインダーポリマーのガラス転移温度以上であることが望ましい。

この色素増感型太陽電池の動作メカニズムは次のとおりである。

透明基板1側より入射した光が、金属酸化物半導体層3に担持され

た増感色素を励起し、この励起された増感色素は金属酸化物半導体層 3 に電子を速やかに渡す。一方、電子を失った増感色素は、キャリア移動層である電解質層 7 のイオンから電子を受け取る。電子を渡した分子は、再び対極 6 で電子を受け取る。このようにして両極間に電流  
5 が流れるようになる。上述のように、透明電極 2 と対極 6 とは電流回路 10 によって接続されているので、発生した電子は金属酸化物半導体層 3 を通じて対極 6 へ流れる。これによって、透明電極 2 と対極 6 との間から電気エネルギーを取り出すことができる。

10 以上のように、この一実施形態によれば、Pt 等の金属を担持したカーボンとバインダーポリマーとからなる対極 6 を用いていることにより、カーボンの高比表面積とカーボンに担持された Pt 等の金属の触媒作用とにより、従来のように対極 6 として Pt、カーボン単体あるいは導電性高分子を用いた場合に比べて、対極 6 上での電荷移動速度の向上を図ることができ、ひいては色素増感型太陽電池の光電変換  
15 特性の向上を図ることができる。

以下、実施例について説明する。

#### 〈実施例 1〉

半導体微粒子として  $\text{TiO}_2$  微粒子を用いた。 $\text{TiO}_2$  ペーストを非特許文献 5 を参考にして以下のように作製した。

20 まず、125 ml のチタンイソプロポキシドを、750 ml の 0.1 M 硝酸水溶液に室温で攪拌しながらゆっくり滴下した。滴下が終了したら、この溶液を 80℃ の恒温槽に移し、8 時間攪拌して、白濁した半透明のゾル溶液を得た。このゾル溶液を室温まで放冷し、ガラスフィルターでろ過した後、700 ml にメスアップした。得られたゾ  
25 ル溶液をオートクレーブへ移し、220℃ で 12 時間水熱処理を行った後、1 時間超音波処理を行うことにより分散処理した。次いでこの

溶液をエバポレーターにより 40℃で濃縮し、 $\text{TiO}_2$  の含有量が 11 wt % になるように調製した。この濃縮ゾル溶液に分子量が 50 万のポリエチレンオキシド (PEO) を添加し、遊星ボールミルで均一に混合し、増粘した  $\text{TiO}_2$  ペーストを得た。

5      また、透明電極 2 として FTO を用い、上記のようにして得られた  $\text{TiO}_2$  ペーストを、この FTO 上にスクリーン印刷法で 0.7 cm × 0.7 cm の大きさで塗布した後、窒素雰囲気下 450℃ に 60 分間保持し、ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極を FTO 基板 (シート抵抗 15  $\Omega/\square$ ) 上に焼結した。

10      次いで、0.5 mM のシスービス (イソチオシアナート) -N, N-ビス (2, 2'-ジピリジル-4, 4'-ジカルボン酸) -ルテニウム (II) 二水和物および 20 mM のデオキシコール酸を溶解した脱水エタノール溶液に 12 時間浸漬させ、増感色素を吸着させた。この電極を 4-tert-ブチルピリジンのエタノール溶液、脱水エタノールの  
15      順で洗浄し、暗所で乾燥させた。

対極 6 は以下の方法で作製した。

Pt を 40 wt % 担持したカーボンに、カーボンに対して 50 wt % の PVDF を加え、さらに同じくカーボンに対して 20 倍の重量の NMP を徐々に加え、均一になるまで混合した。これをブレードコー  
20      ティング法によって塗布ギャップ 250  $\mu\text{m}$  で塗布し、160℃ で 8 時間真空加熱することによって乾燥させた。これを 120℃ に加熱しながら、300  $\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力で 3 分間プレスすることによって、Pt 担持カーボンとバインダーポリマーとからなる対極 6 を得た。

25      また、アセトニトリル 30.5 g にヨウ化リチウム (LiI) 2 g、1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨウダイド 5 g、ヨウ素 ( $\text{I}_2$ ) 0.5 g、4-tert-ブチルピリジン 2 g を溶解させ、電

解液を調製した。

上記電解液を金属酸化物半導体層 3 上に滴下し、シリコンゴムスパーサー（厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$ ）を介して上記対極 6 と組み合わせることにより、色素増感型太陽電池を作製した。

5      〈実施例 2〉

Pt-Ru を重量比 1 : 1 で 40 wt % 担持したカーボンを用い、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製し、I-V 特性を評価した。

          〈実施例 3〉

10      対極 6 を形成するためのプレスを常温で行い、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製し、I-V 特性を評価した。

          〈実施例 4〉

          以下のように対極 6 を作製し、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製し、I-V 特性を評価した。

15      Pt を 40 wt % 担持したカーボンに、カーボンに対して 200 wt % の水と 300 wt % IPA、30 wt % の HEC（ヒドロキシエチルセルロース）とを加え、均一になるまで混合し、ブレードコーティング法により塗布ギャップ  $250\text{ }\mu\text{m}$  で塗布した。これを  $80^{\circ}\text{C}$  で 8 時間加熱乾燥させ、 $120^{\circ}\text{C}$  に加熱しながら、 $300\text{ kg/cm}^2$

20      で 3 分間プレスすることによって、Pt 担持カーボンとバインダーポリマーとからなる対極 6 を得た。

          〈実施例 5〉

          Pt-Ru を重量比 1 : 1 で 40 wt % 担持したカーボンを用い、実施例 4 と同様にして色素増感型太陽電池を作製し、I-V 特性を評

25      価した。

          〈実施例 6〉

対極 6 を形成するためのプレスを常温で行い、実施例 4 と同様に  
して色素増感型太陽電池を作製し、I-V 特性を評価した。

#### 〈実施例 7〉

5 本実施例では、ゲル状の電解質を用いて色素増感型太陽電池を作製  
し、I-V 特性を評価した。

ガンマブチロラクトン 30.5 g にヨウ化リチウム (LiI) 2 g、  
1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨウダイド 5 g、ヨ  
ウ素 ( $I_2$ ) 0.5 g、4-tert-ブチルピリジン 2 g を溶解させて電  
解液を調製した。この電解液に希釈剤としてジメチルカーボネートを  
10 150 g 加え、70℃ に加熱した後、分子量 30 万のポリ(フッ化ビ  
ニリデン-ヘキサフルオロプロピレン) 共重合体を 8 g 溶解させるこ  
とにより、ゾル状のゲル状電解質前駆体を得た。ここで、ポリ(フッ  
化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン) 共重合体は、フッ化ビニ  
リデンとヘキサフルオロプロピレンとを 95:5 の比率で共重合させ  
15 たものを用いた。

そして、このゾル状のゲル状電解質前駆体をブレードコーティング  
法により実施例 1 と同様にして、 $SnO_2$  被覆 ITO 上に形成された、  
増感色素を吸着した金属酸化物半導体層 3 上に塗布し、50℃ で 5 分  
間乾燥することによってジメチルカーボネートを除き、ゲル状電解質  
20 付き金属酸化物半導体層 3 を作製した。

上記ゲル状電解質付き金属酸化物半導体層 3 を用い、実施例 1 で用い  
た対極 6 およびシリコンゴムスペーサーと組み合わせることにより、  
色素増感型太陽電池を作製した。

#### 〈比較例 1〉

25 対極 6 にスパッタリング法により成膜された厚さ 100 nm の Pt  
膜を用い、実施例 1 と同様に色素増感型太陽電池を作製し、I-V 特

性を評価した。

〈比較例 2〉

最後のプレス工程を行わないこと以外は実施例 1 と同様の方法で対極 6 を作製し、色素増感型太陽電池を作製し、I-V 特性を評価した。

5 I-V 特性の評価

以上のようにして作製された各色素増感型太陽電池について、光電変換特性の評価を行った。

光電変換効率、各色素増感型太陽電池における透明基板 1 と対極 6 とに、それぞれワニ口クリップを接続し、色素増感太陽電池に光を照射して発生した電流を電流電圧測定装置にて測定した。この測定で得られた最高出力と光照射強度との比を光電変換効率とした。なお、光の照射は光源としてキセノンランプを用いて行い、色素増感型太陽電池上での光強度を  $100 \text{ mW/cm}^2$  とした。

光電変換特性の評価結果を表 1 に示す。

15

表 1

20

25

光電変換効率	
実施例 1	6.1%
実施例 2	6.0%
実施例 3	5.8%
実施例 4	5.9%
実施例 5	5.8%
実施例 6	5.9%
実施例 7	6.0%



比較例 1	5 . 6 %
比較例 2	5 . 4 %

---

5 表 1 から明らかなように、Pt 担持カーボンとバインダーポリマーとからなる対極 6 を用いた実施例 1 - 7 の太陽電池は、比較例 1 , 2 に比べて高い光電変換効率を得られている。

以上、この発明の一実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

10 例えば、上述の実施形態において挙げた数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどを用いてもよい。

15 以上説明したように、この発明によれば、金属を担持したカーボンとバインダーとにより電極を形成しているので、Pt、カーボン単体、導電性高分子等により電極を形成した場合に比べて電極上での電荷移動速度の向上を図ることができる。そして、この電極を対極等として用いることにより色素増感型太陽電池等の光電変換素子の光電変換特性の向上を図ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 金属を担持したカーボンとバインダーとからなることを特徴とする電極。
- 5 2. 導電性基板上に形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極。
3. 上記導電性基板はガラス、ポリマーフィルムまたは金属からなることを特徴とする請求の範囲第2項記載の電極。
4. 上記カーボンは針状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブまたは導電性カーボンブラックであることを特徴とする請求の範囲第1
- 10 項記載の電極。
5. 上記金属はPt, Ru, Co, Ti, Ni, AlおよびAuからなる群より選ばれた少なくとも一種類の金属であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極。
- 15 6. 上記カーボンの比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極。
7. 上記カーボンの比表面積は $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極。
8. 上記金属の担持量は上記カーボンに対して5重量%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極。
- 20 9. 金属を担持したカーボンとバインダーとの混合物を導電性基板上に形成するようにしたことを特徴とする電極の形成方法。
10. 金属を担持したカーボンとバインダーとからなる電極を用いたことを特徴とする光電変換素子。
- 25 11. 透明導電性基板と上記電極からなる対極とが互いに対向して設けられ、それらの間に半導体層と電解質層とが設けられていることを

特徴とする請求の範囲第 10 項記載の光電変換素子。

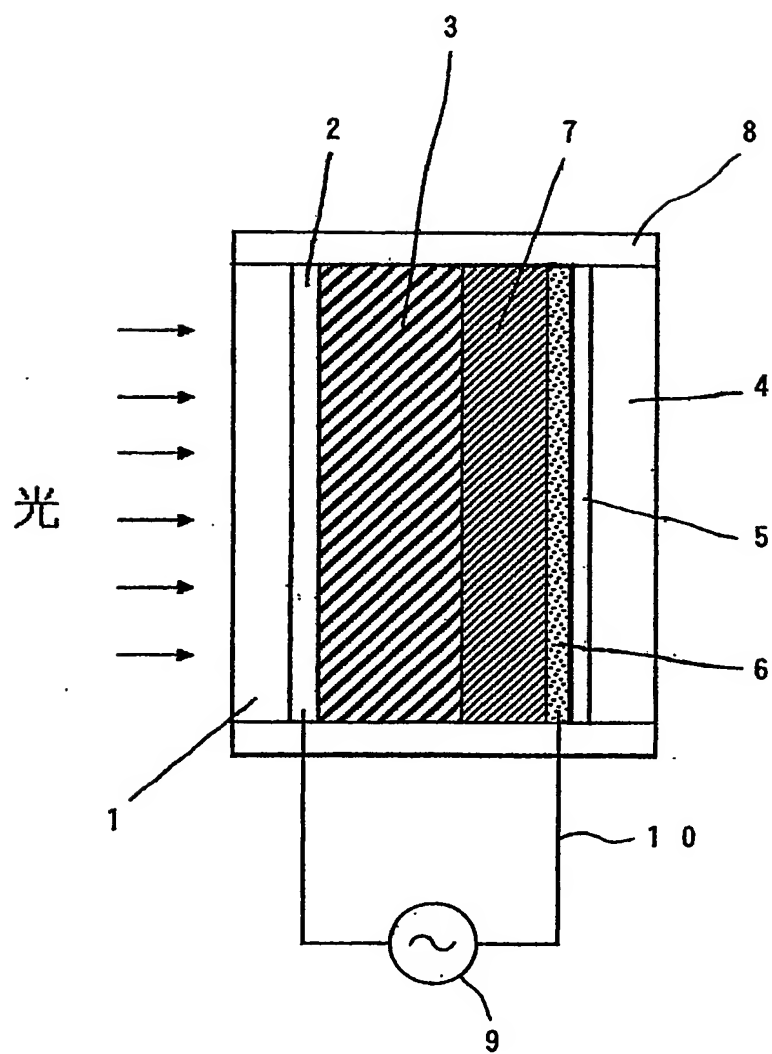
12. 色素増感型太陽電池として構成されていることを特徴とする請求の範囲第 10 項記載の光電変換素子。

5 13. 金属を担持したカーボンとバインダーとの混合物を導電性基板上に形成して電極を形成する工程を有することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

14. 金属を担持したカーボンとバインダーとからなる電極を用いたことを特徴とする電子装置。

10 15. 金属を担持したカーボンとバインダーとの混合物を導電性基板上に形成して電極を形成する工程を有することを特徴とする電子装置の製造方法。

第1図



符号の説明

- |   |           |
|---|-----------|
| 1 | 透明基板      |
| 2 | 透明電極      |
| 3 | 金属酸化物半導体層 |
| 4 | 基板        |
| 5 | 電極        |
| 6 | 対極        |
| 7 | 電解質層      |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/007559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-298936 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 11 October, 2002 (11.10.02), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0013] to [0022]; examples (Family: none)	1-15
X	JP 2001-102104 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 April, 2001 (13.04.01), Claims 1 to 12; Par. Nos. [0012], [0062]; examples (Family: none)	1-15
X	JP 11-54155 A (Hitachi, Ltd.), 26 February, 1999 (26.02.99), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0027], [0028]; examples (Family: none)	1-9, 14, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 June, 2004 (21.06.04)

Date of mailing of the international search report  
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007559

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-208402 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 26 July, 2002 (26.07.02), Claims 1 to 8; examples (Family: none)	1-9,14,15
X	JP 11-329442 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims 1 to 8; Par. No. [0008]; examples (Family: none)	1-9,14,15
X	JP 8-31444 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 02 February, 1996 (02.02.96), Claims 1 to 8; examples (Family: none)	1-9,14,15
X	JP 2002-102694 A (Sony Corp.), 09 April, 2002 (09.04.02), Claims 1 to 12; examples (Family: none)	1-9,14,15
X	JP 2002-110181 A (Sony Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims 1 to 38; examples (Family: none)	1-9,14,15
X	JP 2002-252002 A (Fullerene USA, Inc.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims 1 to 3; examples & WO 2002/41432 A1 & US 2002/61433 A1	1-9,14,15
X	JP 2003-115302 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims 1 to 30; examples & WO 2002/56404 A1 & EP 1354366 A1	1-9,14,15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007559

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007559

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order for a group of inventions claimed in claims to satisfy the requirement of unity of invention, there must be special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept. In this connection, it appears that the inventions claimed in six independent claims, namely, claims 1, 9, 10, 13, 14 and 15 and claims dependent therefrom are linked with each other only in the matter "electrode comprising a metal-bearing carbon and a binder".

However, this technical matter cannot be special technical features because it is described in the following references (1) to (9) and (10) and publicly known.

Consequently, there exist no special technical features for linking the group of inventions claimed in claims 1-15 so as to form a single general inventive concept. Therefore, it is apparent that the group of inventions claimed in claims 1-15 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Now, the number of inventions, i.e., number of inventions linked with each other so as to form a single general inventive concept, claimed in the claims of this international application will be studied.

Although the claims of this application involve six independent claims among which claim 10 is common with claim 13 and claim 14 with claim 15 in relating to a photoelectric conversion device or an electronic apparatus, this matter is also indicated in References 1 and 2 and other literature and nothing but one publicly known. On the other hand, with respect to dependent claims, claim 6 is common with claim 7 in relating to a specific surface area of carbon. As a result of study taking these into account, it is found that there are recited 11 invention groups of:

A: claim 1, claim 2 dependent from claim 1 and claim 3 dependent from claim 2,

B: claim 4 dependent from claim 1,

C: claim 5 dependent from claim 1,

D: claims 6 and 7 dependent from claim 1,

E: claim 8 dependent from claim 1,

F: claim 9,

G: claim 10 and claim 11 dependent from claim 10,

H: claim 12 dependent from claim 10,

I: claim 13,

J: claim 14, and

K: claim 15.

As there is no "special technical feature" common to any two or more of the groupings A-K, it appears that the claims 1-15 involve at least 5 inventions. (to be continued)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007559

[LIST OF REFERENCE]

1. JP 2002-298936 A, (Fuji Xerox Co., Ltd.), 11 October, 2002 (11.10.02)
2. JP 2001-102104 A, (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 April, 2001 (13.04.01)
3. JP 11-54155 A, (Hitachi, Ltd.), 26 February, 1999 (26.02.99)
4. JP 2002-208402 A, (Osaka Gas Co., Ltd.), 26 July, 2002 (26.07.02)
5. JP 11-329442 A, (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 November, 1999 (30.11.99)
6. JP 8-31444 A, (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 02 February, 1996 (02.02.96)
7. JP 2002-102694 A, (Sony Corp.), 09 April, 2002 (09.04.02)
8. JP 2002-110181 A, (Sony Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02)
9. JP 2002-252002 A, (Fullerene USA, Inc.), 06 September, 2002 (06.09.02)
10. JP 2003-115302 A, (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 April, 2003 (18.04.03)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl <sup>1</sup> . H01M 14/00, H01L 31/04			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl <sup>1</sup> . H01M 14/00, H01L 31/04			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2002-298936 A, (富士ゼロックス株式会社), 2002.10.11 請求項1-10, 段落0013-0022, 実施例 (ファミリーなし)	1-15	
X	JP 2001-102104 A, (富士写真フイルム株式会社), 2001.04.13 請求項1-12, 段落0012, 0062, 実施例 (ファミリーなし)	1-15	
X	JP 11-54155 A, (株式会社日立製作所), 1999.02.26 請求項1-5, 段落0027, 0028, 実施例 (ファミリーなし)	1-9, 14, 15	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 21.06.2004		国際調査報告の発送日 06.7.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 植 前 充 司 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-208402 A, (大阪瓦斯株式会社), 2002. 07. 26 請求項1-8, 実施例 (ファミリーなし)	1-9, 14, 15
X	JP 11-329442 A, (富士写真フイルム株式会社), 1999. 11. 30 請求項1-8, 段落0008, 実施例 (ファミリーなし)	1-9, 14, 15
X	JP 8-31444 A, (日本電池株式会社), 1996. 02. 02 請求項1-8, 実施例 (ファミリーなし)	1-9, 14, 15
X	JP 2002-102694 A, (ソニー株式会社), 2002. 04. 09 請求項1-12, 実施例 (ファミリーなし)	1-9, 14, 15
X	JP 2002-110181 A, (ソニー株式会社), 2002. 04. 12 請求項1-38, 実施例 (ファミリーなし)	1-9, 14, 15
X	JP 2002-252002 A, (株式会社フラーレン), 2002. 09. 06 請求項1-3, 実施例 & WO 2002/41432 A1 & US 2002/61433 A1	1-9, 14, 15
X	JP 2003-115302 A, (昭和電工株式会社), 2003. 04. 18 請求項1-30, 実施例 & WO 2002/56404 A1 & EP 1354366 A1	1-9, 14, 15

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

## 別紙参照のこと

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別の技術的特徴の存在が必要であるところ、独立形式で記載されている請求の範囲第1項、第9項、第10項、第13項、第14項、第15項に記載されている6つの独立請求項及びその従属項の発明は、「金属を担持したカーボンとバインダーとからなる電極」という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、上述の技術的事項については、下記の文献1-910記載されているように公知であるから、当該技術的事項は、特別な技術的事項とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲第1項-第15項に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲第1項-第15項に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数、すなわち、発明の数につき検討する。

本出願の請求の範囲には、6つの独立請求項が記載されているが、このうち、第10項と第13項、第14項と第15項は、光電変換素子、あるいは電子装置に係るものであるという点で共通するものの、その点についても文献1, 2, あるいはその余の文献においても示されるように周知のものにすぎない。一方、従属項に関しては、第6項と第7項はカーボンの比表面積に係る点で共通するものである。これらのことをふまえて検討すると、発明の数は、

- A: 第1項及び第1項の従属項である第2項、第2項の従属項である第3項
- B: 第1項の従属項である第4項
- C: 第1項の従属項である第5項
- D: 第1項の従属項である第6項、第7項
- E: 第1項の従属項である第8項
- F: 第9項
- G: 第10項及び第10項の従属項である第11項
- H: 第10項の従属項である第12項
- I: 第13項
- J: 第14項
- K: 第15項

の、11個の発明群が記載されている。そして、系列A-Kの間には、何れの2者、あるいはそれ以上の者の間においても共通する「特別な技術的事項」が存在しないものであるから、請求の範囲第1項-第15項には、少なくとも5つの発明が記載されているものと認められる。

## [文献一覧]

1. JP 2002-298936 A, (富士ゼロックス株式会社), 2002. 10. 11
2. JP 2001-102104 A, (富士写真フイルム株式会社), 2001. 04. 13
3. JP 11-54155 A, (株式会社日立製作所), 1999. 02. 26
4. JP 2002-208402 A, (大阪瓦斯株式会社), 2002. 07. 26
5. JP 11-329442 A, (富士写真フイルム株式会社), 1999. 11. 30
6. JP 8-31444 A, (日本電池株式会社), 1996. 02. 02
7. JP 2002-102694 A, (ソニー株式会社), 2002. 04. 09
8. JP 2002-110181 A, (ソニー株式会社), 2002. 04. 12
9. JP 2002-252002 A, (株式会社フラーレン), 2002. 09. 06
10. JP 2003-115302 A, (昭和電工株式会社), 2003. 04. 18